

# 2

## Schrödinger 方程式

固体の結合を担う電子が、いったい波か粒子かという疑問はこの授業の範囲をはるかに超えている。ここでは「電子は波でもあり粒子でもある」と受け入れ、量子力学を使って物質をいかに理解するかという視点で話を進めていく。量子力学は溶鉱炉で融けている鉄の温度をどれだけ精確に測定するかという 19 世紀末の産業界のニーズから始まった。そのあたりの歴史から初めて、固体物性の理論で重要となる Schrödinger 方程式に含まれるポテンシャル、エネルギー準位、波動関数についてまとめる。赤熱する木炭や波が砕け散る防波堤を見て、離散的なエネルギー準位や波動関数の染み出しを感じてくれるとうれしいんですが...

### 2.1 前期量子論

19 世紀の末には、古典物理学でほぼ統合された宇宙が描けそうに見えた。宇宙は点粒子から成る物質と電磁波からなる輻射とから構成されると考えられ、それぞれはニュートン (Newton) の運動法則とマクスウェル (Maxwell) の電磁方程式で記述され、両者はローレンツ (Lorentz) の法則で結びつけられていた。これと重力によって宇宙を構成するすべての点粒子は Newton の運動方程式にしたがって記述できそうであった。しかし、黒体輻射、光電効果、コンプトン (Compton) 散乱などの実験結果は、粒子と考えられていた電子と波と考えられていた光子の振る舞いをこれらの古典的方程式では記述できないことが分かつ

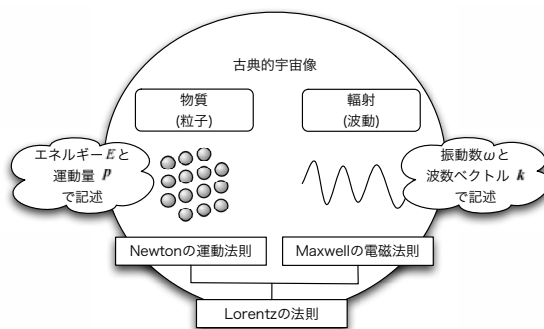
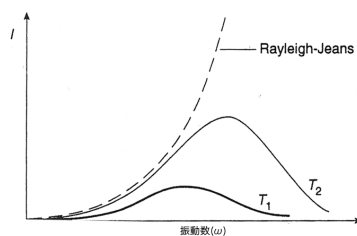


図 2.1 古典物理学がイメージしていた宇宙像.

図 2.2 黒体から熱放射の形で放出される電磁波の、異なる温度での、周波数依存性. 破線は  $T_2$  における古典的な Rayleigh-Jeans の法則を与える.

てきた<sup>\*1)</sup>.

### 2.1.1 黒体放射

表面が黒い物体、例えば石炭をある温度で温めたときに表面の色がどのようになるかが問題であった。温度が低いときは黒いままだが、温度が上がると赤熱し、さらに温度が上がると白熱してくる。色は物体から出てくる電磁波の波長とその強さによって決まり、温度によるその変化を観測した結果は図 2.2 のようになる。

古典論からはレイリー・ジーンズ (Rayleigh-Jeans) あるいはウィーン (Wien)

<sup>\*1)</sup> 細かい数式の導出を知りたい読者は、Gasiorowicz<sup>2)</sup> あるいは Pettifor<sup>3)</sup> を参照せよ。

によって、それぞれ低周波数あるいは高周波数領域の振る舞いを個別に再現する式が導かれたが、すべての領域を統一的に説明できなかった。

Planck は 1900 年に二つの式を内挿するような式を考えた。その後、彼は考察を進めて、電磁エネルギーの放射または吸収は連続的におこなわれるのではなく、離散的な塊もしくはエネルギー量子

$$E = h\nu = \hbar\omega \quad (2.1)$$

でおこなわれると仮定した。ここで  $h$  は Planck 定数で  $\hbar = h/2\pi$ 。ある与えられた角振動数  $\omega$  を示す振動モードは、古典的調和振動子のように連続スペクトルから作られるのではなく、許されるエネルギー  $E_n = nh\omega$  の離散的なスペクトルからつくられると考えた。

### 2.1.2 光電効果

光電効果 (photoelectric effect) とは光を吸収し、そのエネルギーを得て金属表面から外部に自由電子が放出される現象で、入射光の強度は放出される電子の数だけに影響する。1905 年に Einstein は、入射光を一個あたり  $h\nu$  のエネルギーをもつ Planck 量子からなる粒子とみなす解釈を示した。振動数  $\nu$  の光をエネルギー  $h\nu$  の粒子として吸収した金属内の電子は、 $h\nu$  がその金属の仕事関数  $\Phi$  によってきまる限界値より大きいときに限って、光電子として金属の表面から飛び出すことができると考えた。飛び出す電子のもっている運動エネルギー  $\frac{1}{2}mv^2$  は入射光と仕事関数の差から求まる。光の強度を増加させることは入射光子の数を増加させ、より多くの電子を放出させるが速度を増加させるわけではない。

### 2.1.3 コンプトン散乱

物質によって散乱された X 線のなかに、その波長が入射 X 線より長いものが含まれている現象。1923 年にコンプトン (Compton) が発見した。その X 線 (振動数  $\nu$ ) が物質中の電子によって弾性散乱をうけるため、波長変化は光子と電子との衝突においてエネルギー保存則と運動量保存則から導かれる。波と考えられていた光子が、きまった運動量を荷う粒子として振舞うことの直接の

2. Schrödinger 方程式

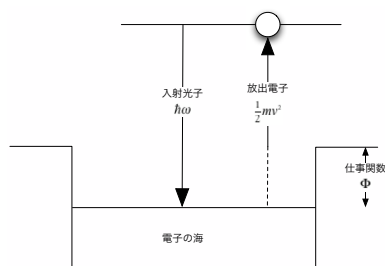


図 2.3 光電効果 (photoelectric effect) を解釈する模式図. 物理的な空間をイメージしてはならず, 縦方向はエネルギーの変化を表す.

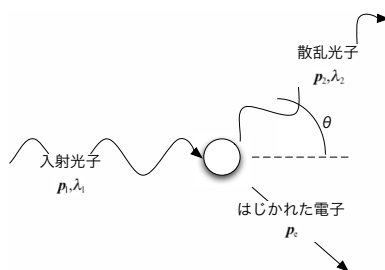


図 2.4 コンプトン散乱を説明する模式図.

証拠であった.

2.1.4 電子線回折

こうした実験, 理論の積み重ねの上に, ド・ブローイ (de Broglie) が 1923 年に**波動-粒子の二重性** (duality) の原理を提案した. その後, 従来粒子と考えられていた電子が, まさに波の特徴である回折現象を起こすことが, Davisson&Germer によって 1927 年に明らかにされた. こうして, 電子は波でも粒子でもなく両者の性質を兼ね備えた“もの”(物質波: matter wave **あるいはド・ブローイ波**)であることが解明された.

### 2.1.5 Schrödinger 方程式の導出

では古典力学の Newton の運動方程式に相当する、量子力学の方程式はどのような形をしているのだろうか。Schrödinger は波の方程式と de Broglie の関係を組み合わせて Schrödinger 方程式を 1926 年に提案した。

時間に依存しない Schrödinger 方程式の導出は次の通り。(位相)速度  $v$  で空間を伝わる波の方程式は

$$\nabla^2 \Psi - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \Psi = 0 \quad (2.2)$$

で与えられる。ここで、

$$\nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (2.3)$$

は Laplacian と呼ばれる演算子で、波の関数  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  を空間に関して二次の偏微分をとることを意味する。角振動数  $\omega$  が決まっている場合は、

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) \exp(-i\omega t) \quad (2.4)$$

とおくと、 $\psi(\mathbf{r})$  に対する方程式として

$$\nabla^2 \psi + \frac{\omega^2}{v^2} \psi = 0 \quad (2.5)$$

が得られる。 $\omega/v = k$  とおくと

$$\nabla^2 \psi + k^2 \psi = 0 \quad (2.6)$$

となる。 $k$  は波数であるから、運動量  $p$  との間には de Broglie の関係式  $p = \hbar k$  がある。ここで  $\hbar = h/2\pi$  で  $h$  は Planck 定数。したがって上の式は

$$\nabla^2 \psi + \frac{p^2}{\hbar^2} \psi = 0 \quad (2.7)$$

となる。ところでエネルギー  $\varepsilon$  は運動エネルギーと位置エネルギー  $V(\mathbf{r})$  の和として

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \quad (2.8)$$

のように表される.  $m$  は質量. これを変形して  $p^2 = 2m\{\varepsilon - V(\mathbf{r})\}$  として上の式に代入すると

$$\nabla^2\psi + \frac{2m}{\hbar^2} \{\varepsilon - V(\mathbf{r})\} \psi = 0 \quad (2.9)$$

が得られる.

**時間に依存しない Schrödinger 方程式**は  $\varepsilon$  の項を右辺に移して,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2\psi + V(\mathbf{r})\psi = \varepsilon\psi \quad (2.10)$$

が一般的な形である. ここでエネルギー  $\varepsilon$  と  $\Psi(\mathbf{r})$  をそれぞれ**固有値 (あるいはエネルギー準位)**, **固有関数**と呼ぶ. また  $V(\mathbf{r})$  を単にポテンシャルと呼ぶ. 固有関数の二乗が物質波の存在確率を表すと解釈されている.

上の記述ではいかにも方程式を導出したように思えるかもしれないが, 実はそうではない. ふつうの波動方程式に de Broglie の関係式を適当に組み合わせて, それらしい形の式を出しただけ. これが電子の従うべき方程式であったらいいなと提案しただけなのです. Schrödinger は彼の方程式を水素原子の問題などに適用し, その解が実験結果と合致することを示した. これらの積み重ねによって, Schrödinger 方程式は物質波の運動を記述する方程式であることが認められてきた.

## 2.2 量子効果

量子の世界に特有の波動関数の染み出しや離散的なエネルギー準位といった量子効果を見ながら, Schrödinger 方程式に現れるポテンシャル, エネルギー準位, 波動関数の感触をつかんでいく.

### 2.2.1 トンネル効果

Schrödinger 方程式が波の方程式の変形であることを前節で示した. それではそこに現れるポテンシャル, 波動関数というのは一体どういうものであろうか. 古典的な波は, 防波堤に次々と打ちよせる波が思い浮かぶ. 防波堤をポテンシャル, 波の高さをエネルギー準位, 波の形を波動関数とみなすことが出来

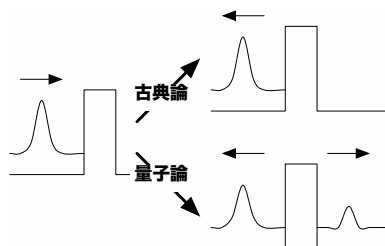


図 2.5 トンネル効果の模式図.

る。古典論では波の高さが防波堤の高さを上回らないかぎり防波堤の中に入ってくることはない。しかし、Schrödinger 方程式に従う波は、防波堤の高さよりも低い波でも、防波堤をすり抜けることが可能であり、これをトンネル効果と呼ぶ (Appendix A 参照)。

### 2.2.2 一次元調和振動子

次に、原子の一次元調和振動子を考え、Schrödinger 方程式に適用してみる。ポテンシャル  $V(x)$  はあらわに  $V = \frac{K}{2}x^2$  だが、古典的に得られる角振動数  $\omega = \sqrt{K/m}$  を用いて書くと

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi + \frac{m\omega^2}{2} x^2 \psi = \varepsilon \psi \quad (2.11)$$

で与えられる。これは解析的に解ける (Appendix B 参照)。古典的には系は連続したエネルギーを取ることができるが、量子力学で問題を解くと系はとびとびのエネルギー

$$E_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega, n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.12)$$

しかとれない。図 2.6 には、それに対応した波動関数が記されている。

### 2.2.3 孤立原子

孤立した原子での、一電子に対する Schrödinger 方程式のポテンシャル  $V(r)$  は原子核からのエネルギーと他の電子との相互作用を含んだ有効ポテンシャルとなる。このポテンシャル  $V(r)$  は球対称と考えられるので、波動関数は変数

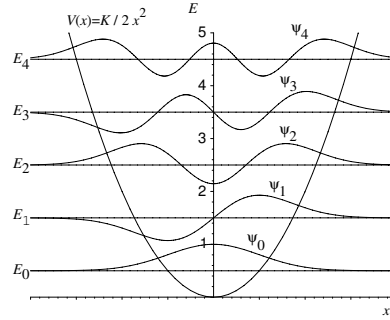


図 2.6 一次元調和振動子のポテンシャル  $V = \frac{K}{2}x^2$ , 固有値  $E_n$ , および固有関数  $\psi_n(x)$ .

分離型

$$\psi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \phi) \quad (2.13)$$

をとる. ここで,  $r, \theta, \phi$  は球座標のパラメータ,  $R_{nl}(r)$  は動径関数,  $Y_l^m(\theta, \phi)$  は球面調和関数 (spherical harmonics) である. 一次元調和振動子において関数が  $n$  で決まっていたように, 自由原子では  $n, l, m$  の 3 個の量子数で特徴づけられる. これらはそれぞれ,

**主量子数**,  $n$  (principal quantum number)  $n = 1, 2, 3, \dots$

**方位量子数**,  $l$  (orbital quantum number)  $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$

**磁気量子数**,  $m$  (magnetic quantum number)  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$

という呼称が付いている. さらに方位量子数  $l = 0, 1, 2, 3$  はスペクトル線の古称, sharp, principal, diffuse, fine に由来する s, p, d, f という別称がある. さらに電子の相対論的取り扱いが 4 番目の量子数であるスピンを導入する. 全ての電子は印加された磁場に平行, 反平行の二つの可能な向きの磁気モーメントをとる.

孤立原子では, こうして用意された座席に電荷の中性条件を保ちながら, 電子が腰を下ろすが, 1 個の席に電子は 1 個しか入ることが出来ない. これが Pauli の排他原理 (Pauli's exclusion principle) である. 結果として s 殻 (shell) には 2 電子, p 殻に 6, d 殻に 10, f 殻には 14 電子が入ることができる. こうして, 元素が周期表のどこに位置するかが決まる. 図 2.7 には原子番号の若い元素の



Z	Element	Electron configuration									
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f
1	H <i>hydrogen</i>	1									
2	He <i>helium</i>	2									
3	Li <i>lithium</i>		1								
4	Be <i>beryllium</i>		2								
5	B <i>boron</i>		2	1							
6	C <i>carbon</i>	Filled (2)	2	2							
7	N <i>nitrogen</i>		2	3							
8	O <i>oxygen</i>		2	4							
9	F <i>fluorine</i>		2	5							
10	Ne <i>neon</i>		2	6							
11	Na <i>sodium</i>					1					
12	Mg <i>magnesium</i>					2					
13	Al <i>aluminium</i>					2	1				
14	Si <i>silicon</i>	Filled			2	2					
15	P <i>phosphorus</i>				2	3					
16	S <i>sulfur</i>	(2)		(8)	2	4					
17	Cl <i>chlorine</i>				2	5					
18	Ar <i>argon</i>				2	6					
19	K <i>potassium</i>								1		
20	Ca <i>calcium</i>								2		
21	Sc <i>scandium</i>							1	2		
22	Ti <i>titanium</i>							2	2		
23	V <i>vanadium</i>			Filled				3	2		
24	Cr <i>chromium</i>							5	1		
25	Mn <i>manganese</i>	(2)		(8)		(8)		5	2		
26	Fe <i>iron</i>							6	2		
27	Co <i>cobalt</i>							7	2		
28	Ni <i>nickel</i>							8	2		
29	Cu <i>copper</i>							10	1		
30	Zn <i>zinc</i>							10	2		
31	Ga <i>gallium</i>								2	1	
32	Ge <i>germanium</i>			Filled					2	2	
33	As <i>arsenic</i>								2	3	
34	Se <i>selenium</i>	(2)		(8)		(18)			2	4	
35	Br <i>bromine</i>								2	5	
36	Kr <i>krypton</i>								2	6	

図 2.7 各元素の主量子数と方位量子数.

主量子数, 方位量子数およびそこに含まれる電子の個数が記されている.

各元素による原子核の電荷からポテンシャルや, 他の電子との相互作用によって, 前節の例と同様にエネルギー準位, 波動関数が決まる. Herman&Skillmanによって求められた各元素における s, p 軌道のエネルギー準位を図 2.8 に示す.

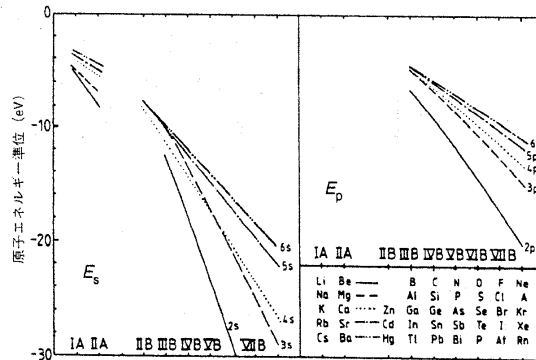


図 2.8 s および p 軌道のエネルギー準位.

### Appendix A. トンネル効果の導出

量子効果の基礎的な例である 1 次元のトンネル効果についての式を導いておこう<sup>1)</sup>. 図 2.9 のようなポテンシャルを考える. まず, ポテンシャルエネルギー  $V(x) = 0$  の

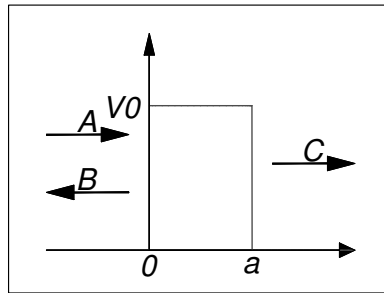


図 2.9 壁型ポテンシャルと入射波 (A), 反射波 (B) および透過波 (C) の模式図.

領域での波動方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} = \varepsilon\varphi(x) \quad (2.14)$$

であるから, 波動関数は

$$x \leq 0 \text{ では } \varphi(x) = A \exp(ikx) + B \exp(-ikx) \quad (2.15)$$

$$x \geq a \text{ では } \varphi(x) = C \exp(ikx).$$

ここで  $k = \sqrt{2m\varepsilon/\hbar^2}$  は波数ベクトルの大きさを示す.

ポテンシャルの壁の内側では,  $\varepsilon \leq V_0$  によって事情が変わってくる.  $\varepsilon \geq V_0$  では  $\kappa = \sqrt{2m(\varepsilon - V_0)/\hbar^2}$  と定義すると, 波動関数は

$$0 \leq x \leq a \text{ では } \varphi(x) = F \exp(i\kappa x) + G \exp(-i\kappa x) \quad (2.16)$$

となる. 波動関数は粒子の座標に関する滑らかな連続関数でなければならないという条件を  $x = 0$  と  $x = a$  に適用すると, 条件はそれぞれ

$$x = 0 \text{ で } \varphi(x) \text{ が連続 : } A + B = F + G \quad (2.17)$$

$$x = 0 \text{ で } \varphi'(x) \text{ が連続 : } k(A - B) = \kappa(F - G)$$

$$x = a \text{ で } \varphi(x) \text{ が連続 : } F \exp(i\kappa a) + G \exp(-i\kappa a) = C \exp(ika)$$

$$x = a \text{ で } \varphi'(x) \text{ が連続 : } \kappa F \exp(i\kappa a) - \kappa G \exp(-i\kappa a) = kC \exp(ika)$$

で与えられる. 係数が5個で, 方程式が4個であるから, それぞれの係数の比だけが求まる. これらから  $F, G$  を消去して,  $B/A$ : 入射波と反射波の複素振幅の比, および  $C/A$ : 入射波と透過波の複素振幅の比が求まる. これらの二乗が反射係数と透過係数にほかならない. 結果は

$$\begin{aligned} \left| \frac{B}{A} \right|^2 &= \left[ 1 + \frac{4k^2 \kappa^2}{(k^2 - \kappa^2)^2 \sin^2 \kappa a} \right]^{-1} = \left[ 1 + \frac{4\varepsilon(\varepsilon - V_0)}{V_0^2 \sin^2 \kappa a} \right]^{-1} \\ \left| \frac{C}{A} \right|^2 &= \left[ 1 + \frac{(k^2 - \kappa^2)^2 \sin^2 \kappa a}{4k^2 \kappa^2} \right]^{-1} = \left[ 1 + \frac{V_0^2 \sin^2 \kappa a}{4\varepsilon(\varepsilon - V_0)} \right]^{-1} \end{aligned} \quad (2.18)$$

となる.

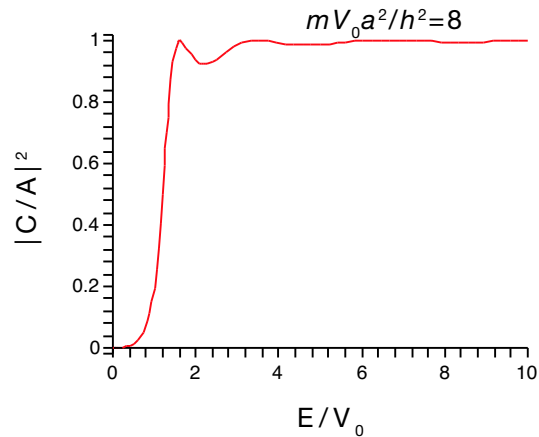
$0 < \varepsilon < V_0$  ならば,  $\alpha = \sqrt{2m(V_0 - \varepsilon)/\hbar^2}$  として波動関数は

$$0 \leq x \leq a \text{ では } \varphi(x) = F \exp(\alpha x) + G \exp(-\alpha x) \quad (2.19)$$

となる. 同様な計算によって

$$\left| \frac{C}{A} \right|^2 = \left[ 1 + \frac{V_0^2 \sinh^2 \alpha a}{4\varepsilon(\varepsilon - V_0)} \right]^{-1} \quad (2.20)$$

となる.  $mV_0 a^2/\hbar^2 = 8$  の場合の透過率を求めると下図のようになる. エネルギーがポテンシャル障壁よりも小さい条件  $|E/V_0| < 1$  でも透過波の比強度  $|C/A|^2$  が有限の値を取る現象がトンネル効果である.



実際に  $C/A$  を導出して、その振る舞いをプロットさせてみよう。まずは波動関数の定義。

```
> restart;
> psi1:=x->A*exp(I*k*x)+B*exp(-I*k*x);
      psi1 := x → A e(k x I) + B e(-I k x)
> psi2:=x->E*exp(I*kappa*x)+F*exp(-I*kappa*x);
      psi2 := x → E e(κ x I) + F e(-I κ x)
> psi3:=x->C*exp(I*k*x);
      psi3 := x → C e(k x I)
```

次に  $x = 0, x = a$  での 0 次, 1 次微分の連続条件を入れる。

```
> eq1:=psi1(0)=psi2(0);
      eq1 := A + B = E + F
> eq2:=simplify(subs(x=0,diff(psi1(x),x))=subs(x=0,diff(psi2(x),x)));
      eq2 := A k I - B k I = E κ I - F κ I
> eq3:=psi2(a)=psi3(a);
      eq3 := E e(κ a I) + F e(-I κ a) = C e(k a I)
> eq4:=simplify(subs(x=a,diff(psi2(x),x))=subs(x=a,diff(psi3(x),x)));
      eq4 := κ (E e(κ a I) - F e(-I κ a)) I = C k e(k a I) I
```

この 4 つの方程式を  $A, B, C, E, F$  について解く。

```
> solve({eq1,eq2,eq3,eq4},{A,B,C,E,F});
```

$$\left\{ \begin{aligned} A &= -\frac{1}{4} \frac{e^{(kaI)} (-k^2 e^{(-I\kappa a)} + k^2 e^{(\kappa a I)} - \kappa^2 e^{(-I\kappa a)} + \kappa^2 e^{(\kappa a I)} - 2k\kappa e^{(-I\kappa a)} - 2k\kappa e^{(\kappa a I)}) C}{k\kappa e^{(\kappa a I)} e^{(-I\kappa a)}} \\ C &= C, B = -\frac{1}{4} \frac{(k-\kappa) e^{(kaI)} (k+\kappa) (-e^{(-I\kappa a)} + e^{(\kappa a I)}) C}{k\kappa e^{(\kappa a I)} e^{(-I\kappa a)}}, F = -\frac{1}{2} \frac{e^{(kaI)} (k-\kappa) C}{\kappa e^{(-I\kappa a)}}, \\ E &= \frac{1}{2} \frac{e^{(kaI)} (k+\kappa) C}{\kappa e^{(\kappa a I)}} \end{aligned} \right\}$$

```
> assign(%);
```

`assign` で確定しておく。次に実際に  $A/C$  とその複素共役 (conjugate) との積から比強度を出すのだが、うまく複素共役を取れるように係数  $\kappa, k, a$  が実数を仮定していることを Maple に教えてやる。

```
> assume(kappa,real);assume(k,real),assume(a,real);
```

`conjugate` を取ってから三角関数 (trig) へ変換すると式がややこしくなったので、先に三角関数へ `convert` してから複素共役を取る。

```
> CC:=convert(A/C,trig):
```

```
> CC1:=combine(conjugate(CC)*CC);
```

$$CC1 := \frac{1}{8} \frac{2\kappa^2 k^2 \cos(2\kappa a) + 6\kappa^2 k^2 - k^4 \cos(2\kappa a) - \kappa^4 \cos(2\kappa a) + k^4 + \kappa^4}{\kappa^2 k^2}$$

後はその単純化。

```
> C_num:=simplify(expand(numer(CC1)),
```

```
> {cos(kappa*a)^2=1-sin(kappa*a)^2,
```

```
> cos(k*a)^2=1-sin(k*a)^2});
```

$$C\_num := 8\kappa^2 k^2 + (-4\kappa^2 k^2 + 2k^4 + 2\kappa^4) \sin(\kappa a)^2$$

```
> C_den:=denom(CC1);
```

$$C\_den := 8\kappa^2 k^2$$

```
> saa:=sin(kappa*a);
```

$$saa := \sin(\kappa a)$$

```
> CC2:=collect(C_num/C_den,saa);
```

$$CC2 := 1 + \frac{1}{8} \frac{(-4\kappa^2 k^2 + 2k^4 + 2\kappa^4) \sin(\kappa a)^2}{\kappa^2 k^2}$$

これで透過率が求まった。次に、いくつかの条件式から  $k, \kappa, a$  を求める。

28

## 2. Schrödinger 方程式

```

> NN:=8;
> a2:='a2';
> a2:=solve(m*V0*a2/h2=NN,a2);
> kappa2:=2*m*(epsilon-V0)/h2;
> k2:=2*m*epsilon/h2;

```

$$NN := 8$$

$$a2 := a2$$

$$a2 := \frac{8 h^2}{m V0}$$

$$\kappa2 := \frac{2 m (\epsilon - V0)}{h^2}$$

$$k2 := \frac{2 m \epsilon}{h^2}$$

```

> CC3:=simplify(
> subs({k=sqrt(k2),kappa=sqrt(kappa2)},coeff(CC2,saa^2)));

```

$$CC3 := \frac{V0^2}{4(\epsilon - V0)\epsilon}$$

```

> CC4:=simplify(subs(epsilon=x*V0,CC3));

```

$$CC4 := \frac{1}{4(x-1)x}$$

```

> a2a2:=simplify(subs(epsilon=x*V0,sqrt(kappa2*a2)));

```

$$a2a2 := 4\sqrt{x-1}$$

```

> CC5:=1+CC4*sin(a2a2)^2;

```

$$CC5 := 1 + \frac{1}{4} \frac{\sin(4\sqrt{x-1})^2}{(x-1)x}$$

この式を関数と定義してその振る舞いをプロットする.

```

> f1:=unapply(CC5,x);

```

$$f1 := x \rightarrow 1 + \frac{1}{4} \frac{\sin(4\sqrt{x-1})^2}{(x-1)x}$$

```

> plot(1/f1(x),x=0..10);

```

この結果が冒頭に示した透過率の図である.

## Appendix B. 一次元調和振動子の解

以下に一次元調和振動子の解の導出を示す. 適当に変数変換

$$\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x \rightarrow x, \quad \frac{2\epsilon}{\hbar\omega} \rightarrow \lambda \quad (2.21)$$

することによって微分方程式は簡単な形となる。波動方程式の解の常とう手段である関数形を仮定することで、級数展開で解が求まる。

```
> S1:=-diff(X(x),x,x)+x^2*X(x)-lambda*X(x)=0;
```

$$S1 := -\left(\frac{d^2}{dx^2} X(x)\right) + x^2 X(x) - \lambda X(x) = 0$$

```
> X:=x->exp(-x^2/2)*f(x);
```

$$X := x \rightarrow e^{(-1/2 x^2)} f(x)$$

```
> S2:=simplify(S1)/exp(-1/2*x^2);
```

$$S2 := f(x) + 2x \left(\frac{d}{dx} f(x)\right) - \left(\frac{d^2}{dx^2} f(x)\right) - \lambda f(x) = 0$$

```
> Order := 6;
```

```
> D1:=dsolve(S2,f(x),series);
```

```
Order := 6
```

$$D1 := f(x) = f(0) + D(f)(0)x + \left(\frac{1}{2}f(0) - \frac{1}{2}\lambda f(0)\right)x^2 + \left(\frac{1}{2}D(f)(0) - \frac{1}{6}\lambda D(f)(0)\right)x^3 + \left(\frac{5}{24}f(0) - \frac{1}{4}\lambda f(0) + \frac{1}{24}\lambda^2 f(0)\right)x^4 + \left(\frac{7}{40}D(f)(0) - \frac{1}{12}\lambda D(f)(0) + \frac{1}{120}\lambda^2 D(f)(0)\right)x^5 + O(x^6)$$

偶数次の項の係数は

```
> factor(coeff(rhs(D1),x,2));
```

```
> factor(coeff(rhs(D1),x,4));
```

$$-\frac{1}{2}f(0)(-1 + \lambda)$$

$$\frac{1}{24}f(0)(-1 + \lambda)(\lambda - 5)$$

一方、奇数次の係数は

```
> factor(coeff(rhs(D1),x,1));
```

```
> factor(coeff(rhs(D1),x,3));
```

```
> factor(coeff(rhs(D1),x,5));
```

$$D(f)(0)$$

$$-\frac{1}{6}D(f)(0)(-3 + \lambda)$$

$$\frac{1}{120}D(f)(0)(-3 + \lambda)(\lambda - 7)$$

$\lambda$  の級数展開が無限に続くと、いくら  $X$  が  $\exp$  で抑えられているとはいえ、発散する。したがって、ある次数以上の項はすべて 0 になる必要がある。偶数項を見ると、

$$(\lambda - 1), (\lambda - 1)(\lambda - 5), \dots$$

となっていることから,

$$\lambda = 2n + 1, \text{ ここで } n = 0, 2, 4, \dots \text{ のいずれか} \quad (2.22)$$

を満足すれば  $n$  次以上の項は消える. このとき, 奇数項が勝手な値で存在しては困るので, 奇数項は全て 0 でなければならない. いまの議論は奇数項と偶数項の立場を逆転させても同様に成り立つ. 奇数項の場合は,

$$(\lambda - 3), (\lambda - 3)(\lambda - 7), \dots$$

であるが

$$\lambda = 2n + 1, \text{ ここで } n = 1, 3, \dots \text{ のいずれか} \quad (2.23)$$

となり, 同様の条件を満足している必要がある.  $\lambda$  はこのようにとびとびの値しかとることが出来ないことが数学的に導かれ, Schrödinger 方程式が Planck の仮説を再現していることが分かる.

変数変換を逆に戻せば,

$$\frac{2\varepsilon}{\hbar\omega} = 2n + 1 \quad (2.24)$$

より

$$\varepsilon = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad (2.25)$$

となり, ??式が導かれる..

調和振動子の波動関数の級数展開で得られるこのような多項式はエルミート (Hermite) 多項式と呼ばれるものと一致する.

```
> Even:=simplify(convert(subs({f(0)=1,D(f)(0)=0},rhs(D1)),polynom));
Even := 1 + 1/2 x^2 - 1/2 x^2 lambda + 5/24 x^4 - 1/4 x^4 lambda + 1/24 x^4 lambda^2
> subs(lambda=5,Even);
> subs(lambda=9,Even);
1 - 2 x^2
1 - 4 x^2 + 4/3 x^4
> simplify(HermiteH(2,x)/(-2);
> simplify(HermiteH(4,x)/(12);
1 - 2 x^2
1 - 4 x^2 + 4/3 x^4
> Odd:=simplify(convert(subs({f(0)=0,D(f)(0)=1},rhs(D1)),polynom));
Odd := x + 1/2 x^3 - 1/6 x^3 lambda + 7/40 x^5 - 1/12 x^5 lambda + 1/120 x^5 lambda^2
> subs(lambda=3,Odd);
> subs(lambda=7,Odd);
> subs(lambda=11,Odd);
x
x - 2/3 x^3
```



2.2 量子効果

```
> simplify(HermiteH(1,x))/2;  
> simplify(HermiteH(3,x))/(-12);  
> simplify(HermiteH(5,x))/(120);
```

$$x - \frac{4}{3}x^3 + \frac{4}{15}x^5$$

$$x - \frac{2}{3}x^3$$

$$x - \frac{4}{3}x^3 + \frac{4}{15}x^5$$

$\exp(-x^2/2)$  を掛けて規格化して表示させると図 2.6 が得られる.

文 献

- 1) “量子力学”, 小出昭一郎著 (裳華房, 昭和 44 年).
- 2) “量子力学”, ガシオロウィッツ著, 林武美, 北門新作訳 (丸善, 1998).
- 3) “分子・固体の結合と構造”, David Pettifor 著, 青木正人, 西谷滋人訳 (技報堂出版, 1997).